

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-311953

(P2001-311953A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-73-ト(参考)
G 02 F 1/1339	5 0 5	G 02 F 1/1339	5 0 5 2 H 0 8 9
C 08 G 59/22		C 08 G 59/22	2 H 0 9 0
	59/40		59/40 4 J 0 0 2
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	4 J 0 3 6
	5/24		5/24

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に統ぐ

(21) 出願番号 特願2000-131855(P2000-131855)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(72) 発明者 谷内 ▲まさ▼浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 国兼 真

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤及び表示素子

(57) 【要約】

【課題】 作業性の良好な、プラスチックフィルム基板に対する接着強度に優れ、基板の熱変化に対する追従性、液晶、水分、熱等に対する物理的・化学的安定性の良好な、硬化時及び硬化後の滲み、膨潤を防止した信頼性の高い無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤及びそれを用いた液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤は、エポキシ樹脂、潜在性硬化剤及び充填剤を主成分として含有する無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤であり、該プラスチックフィルム液晶素子用シール剤硬化後の溶媒抽出における不純物濃度が0.1重量%未満であるように構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂、潜在性硬化剤及び充填剤を主成分として含有する無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤であり、該プラスチックフィルム液晶素子用シール剤硬化後の溶媒抽出における不純物濃度が0.1重量%未満であることを特徴とする無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤。

【請求項2】エポキシ樹脂、潜在性硬化剤及び充填剤を主成分として含有する無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤であり、該プラスチックフィルム液晶素子用シール剤硬化後の溶媒抽出における膨潤率が10重量%以下であることを特徴とする無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤。

【請求項3】請求項1乃至請求項2のいずれかに記載の潜在性硬化剤が少なくとも2塩基酸ジヒドラジドを含有することを特徴とする無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤。

【請求項4】請求項1乃至請求項2のいずれかに記載の潜在性硬化剤が少なくとも1、3-ビス(ヒドロジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントインを含有することを特徴とする無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤。

【請求項5】請求項1から請求項4のいずれかに記載のエポキシ樹脂が少なくとも可撓性エポキシ樹脂を含有することを特徴とする無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤。

【請求項6】請求項5記載の可撓性エポキシ樹脂が少なくとも両末端にグリシジル基を有し、分子中に(R-O)<sub>n</sub>基(但し、Rはアルキレン基、nは1以上を示す)を少なくとも1つ以上有するエポキシ化ポリエーテルグリコールを含有するエポキシ樹脂であり、潜在性硬化剤と配合することを特徴とする無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤。

【請求項7】請求項1から請求項6のいずれかに記載の無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤を用いた液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチックフィルム基板を使用する液晶表示素子に用いられるシール剤及びそれを用いた液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示素子の基板としては、従来から主としてガラス基板が用いられたが、近年、軽量化、大型化、強度の改善あるいは曲面表示の必要性などの観点から、可撓性を有するプラスチックフィルムを基板とした液晶表示素子が注目されている。プラスチックフィルム基板液晶表示素子においては、通常のガラス基板液晶表示素子と同様に、極めて高度な物性が要求される。すなわち、セルを構成している材料同士が強固に結合さ

れ、高い気密性能を保有していなければならず、また、水分、熱等に対する物理的・化学的安定性にも優れたものでなくてはならない。このような接着においてガラス基板を用いた液晶表示素子の場合、潜在性硬化剤を用いたエポキシ系シール剤、低融点ガラス等の無機系シール剤が使用されており、満足のいくシール特性が得られている。しかし、これらのシール剤は硬化温度150~180℃という高温処理を必要とするため、プラスチックフィルム基板に適用した場合には、基板が処理温度に耐えることができず变形してしまうという問題がある。また、硬化物がプラスチックフィルムに対して十分な接着強度が得られないという問題もある。また、プラスチックフィルム基板に適用した低温硬化を目指したシール剤は、単純に従来の液晶シール材に促進剤を增量したものが多く、保存安定性及び電気的信頼性に劣るものが多く、未だ優れた特性を持つシール剤は得られていない。例えば、プラスチックフィルム基板液晶表示素子用のシール剤として、付加重合タイプのシリコーン系シール剤が提案されている。このシリコーン系シール剤は、プラスチックフィルムに対する接着性に優れ、フレキシビリティの高い液晶パネルを実現できる。しかしながら、シリコーン系材料は、ガスや水蒸気をよく通す性質があるため、高蒸気圧の液晶成分を透過し、特に高温信頼性に問題がある。特開昭60-26081号公報には、ウレタン結合を有するエポキシ樹脂、分子中に水酸基を有するエポキシ樹脂、イソシアネート化合物、極性溶媒および吸湿性の少ない溶媒の混合溶媒とからなるプラスチック液晶表示素子用シール剤が提案されているが、極性溶媒の吸湿性のためにイソシアネート化合物を使用する際の作業環境に制約があり、また、溶媒を蒸発させてから貼合せる必要があることから工程数が増加するという問題がある。他にもプラスチックフィルム基板液晶表示素子用のシール剤としては、例えば、特開昭57-32669号公報には熱可塑性樹脂ワニスで基材表面を溶解して、熱圧着するタイプ、特開昭60-69634号公報には内側がシリコーン系樹脂で外側がエポキシ系樹脂という二重接着構造にしたタイプ、特開平1-129232号公報には光と熱を併用硬化させるタイプなどが提案されているが、未だ欠点が多い。また、ゴム変性エポキシ樹脂を添加することで、可撓性を与え、プラスチックフィルム基板への接着強度を増加させる試みもあるが、シール剤粘度が高くなり、充填剤の添加量が少くなり、スクリーン印刷性を損ない、更に加熱硬化時に滲みを生じるという問題もある。また、液晶セルの信頼性を低下させ、硬化物が膨潤し、接着強度を劣化させるものもある。シール剤組成物中の液晶表示素子への影響も最近は考慮されており、例えば、特開平6-73164号公報では電気的信頼性向上や滲み防止のためにエポキシ樹脂、有機ヒドラジド化合物、ゴム、充填剤、溶剤の液晶封止用樹脂組成物の不純物濃度を1重量%未満と規定しているものもある。しかし、

プラスチックフィルム液晶用シール剤の場合、シール剤に溶剤が混入していると、プラスチックフィルム基板によっては溶剤に影響を及ぼされるものもあり好ましくはない。また、溶剤を使用するとシール剤組成から溶剤を完全に揮発させる高い温度での溶剤乾燥を行う必要があり、プラスチックフィルム基板に歪みが生じる可能性や製造工程が一工程増加しコストアップにもつながる。乾燥温度が低いと硬化後の組成物に溶剤が不純物として残る可能性が高い。（無溶媒型シール剤であれば、不純物として残る溶剤を考慮せずとも良く、硬化物の不純物濃度を更に低減することが可能となる）

また、最近では表示機能の多様化と種々使用環境に対応するために高信頼性に更に厳しい要求をされてきており、上記のようなシール剤は不十分であるという問題もある。つまり、セルギャップ縮小化、パネルの大型化への移行などの要求により、より高信頼性を有し、液晶、水分、熱等に対する物理的・化学的安定性の良好な、滲みの少ないシール剤が求められている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、作業性の良好な、プラスチックフィルム基板に対する接着強度に優れ、基板の熱変化に対する追従性、液晶、水分、熱等に対する物理的・化学的安定性が良好で、硬化時及び硬化後の滲み、膨潤を防止した信頼性の高い無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤及びそれを用いた液晶表示素子を提供することを目的とする。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、エポキシ樹脂、潜在性硬化剤及び充填剤を主成分として含有する無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤であり、該プラスチックフィルム液晶素子用シール剤硬化後の溶媒抽出における不純物濃度が0.1重量%未満であるように構成する。請求項2記載の発明は、エポキシ樹脂、潜在性硬化剤及び充填剤を主成分として含有する無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤であり、該プラスチックフィルム液晶素子用シール剤硬化後の溶媒抽出における膨潤率が10重量%以下であるように構成する。請求項3記載の発明は、請求項1乃至請求項2のいずれかに記載の潜在性硬化剤が、少なくとも2塩基酸ジヒドロジドを含有するように構成する。請求項4記載の発明は、請求項1乃至請求項2のいずれかに記載の潜在性硬化剤が少なくとも1,3-ビス(ヒドロジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒドントインを含有するように構成する。請求項5記載の発明は、請求項1から請求項4のいずれかに記載のエポキシ樹脂が少なくとも可撓性エポキシ樹脂を含有するように構成する。請求項6記載の発明は、請求項5記載の可撓性エポキシ樹脂が少なくとも両末端にグリシジル基を有し、分子中に(R-O)<sub>n</sub>基(但し、Rはアルキレン基を示す)アルキレン基としては炭素数1~5のものが好ましく、また、繰返し数nは1~25が好ましく、より好ましくはn=2~7である。nが25を越えると柔軟性が大きくなりすぎ、剥離強度が弱くなり、プラスチックフィルム液晶表示素子強度保持に必要な強度が不足し、好ましくない)を少なくとも1つ以上有するエポキシ化ポリエーテルグリコールを含有すると硬化物の可撓性が増加し、柔軟なプラスチックフィルム基板への接着強度を向上させることが出来、潜在性硬化剤を配合した場合、特にビスフェノール系に比べ、ポットライフを長くすることが出来、コストダウンに寄

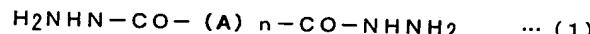
ポリエーテルグリコールを含有するエポキシ樹脂であり、潜在性硬化剤と配合するように構成する。請求項7記載の発明は、請求項1から請求項6のいずれかに記載の無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤により構成する。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明に使用されるエポキシ樹脂としては、一般的に液状であれば良く、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリスルフィド変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂等が挙げられる。特にこれらに限定されるわけではない。これらは単独で用いても、混合して用いても良い。なお、無溶媒型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤であるため、これらエポキシ樹脂は液状エポキシ樹脂である。また、その内、可撓性エポキシ樹脂としては、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリスルフィド変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂(CTBN、ATBN等による変性)、ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂、エーテルエラストマー添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、液状ウレタン樹脂添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。可撓性エポキシ樹脂はこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いても、混合して用いても良い。可撓性エポキシ樹脂を用いた場合、特に硬化物が他のエポキシ樹脂に比べ、可撓性があるため、接着強度が高くなる。また、ビスフェノール系エポキシ樹脂にエーテルエラストマー添加、液状ウレタン樹脂添加の可撓性エポキシ樹脂は非常に接着強度が大きく、なお且つ硬化性も高く、耐液性に優れた硬化物を与えることが出来る。

【0006】また、可撓性エポキシ樹脂の中でも特に、両末端にグリシジル基を有し、分子中に(R-O)<sub>n</sub>基(但し、Rはアルキレン基を示す)アルキレン基としては炭素数1~5のものが好ましく、また、繰返し数nは1~25が好ましく、より好ましくはn=2~7である。nが25を越えると柔軟性が大きくなりすぎ、剥離強度が弱くなり、プラスチックフィルム液晶表示素子強度保持に必要な強度が不足し、好ましくない)を少なくとも1つ以上有するエポキシ化ポリエーテルグリコールを含有すると硬化物の可撓性が増加し、柔軟なプラスチックフィルム基板への接着強度を向上させることが出来、潜在性硬化剤を配合した場合、特にビスフェノール系に比べ、ポットライフを長くすることが出来、コストダウンに寄

与することが出来る。また、本発明に使用される硬化剤としては、潜在性硬化剤が使用され、イミダゾールアダクト型硬化剤、ジアンジアミド変性硬化剤、ジアンジアミド、ヒドラジド系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、アミンアダクト型硬化剤、アミン/酸無水物アダク



〔式中Aは、置換基を有することのあるアルキレン基、置換基を有することのあるアリーレン基又はオキソ基を示す。nは0又は1を示す。〕で表される2塩基酸ジヒドラジド等を挙げることができる。上記一般式(1)の2塩基酸ジヒドラジドの具体例としては、例えば、シウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン-2-酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトエ酸ジヒドラジド、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン等を挙げることができる。

【0007】上記以外の2塩基酸ジヒドラジドとしては、2, 4-ジヒドラジノ-6-メチルアミノ-sym-トリアジン等をも挙げることができる。なお、2塩基酸ジヒドラジドはこれらに限定されるものではなく、単独でも混合して使用しても構わない。また、2塩基酸ジヒドラジドを用いた場合、基板への接着強度が増加する。確認はできていないが、基板の表面とジヒドラジドのカルボニル基が水素結合することにより、接着強度が増加していると考えている。特に1, 3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(以下VDHと略す)を含有する場合、低温硬化性が発現し、プラスチックフィルム基板に対して歪みの生じない硬化温度でシールでき、好適である。これは、ジヒドラジドのカルボニル基とヒダントイン環のカルボニル基があり、1分子当たりのカルボニル基が多く、水素結合する部位が多いことと、分子鎖が大きいことによるエポキシ樹脂との架橋間がある程度長くなり、可撓性が付与され、更に接着強度が増加したと考えている。本発明使用の2塩基酸ジヒドラジドは、平均粒子径が0.5~20μm、好ましくは1~5μmの固体ヒドラジドとして用いられる。0.5μm未満では、保存安定性が低下する可能性があり、更に粒子同士の凝集により、取扱が困難となり好ましくない。一方20μmを越えると、得られるエポキシ樹脂の耐熱性、耐湿性、耐水性、電気絶縁性等が低下し、好ましくない。なお、これら固体ヒドラジドを用いることにより、液状硬化剤に比べ保存特性も良好となり、工程簡略化などのコストダウンにも寄与することが出来る。更に本発明においては、随時、硬化促進剤や充填剤を添加して使用することも出来る。硬化促

ト型硬化剤などが挙げられる。硬化剤はこれらに限定されるものではなく、単独でも混合して使用しても構わない。更に本発明に使用される潜在性硬化剤の2塩基酸ジヒドラジドは、具体的には例えば、一般式(1)

進剤としては、具体的には例えば、3級アミン化合物や尿素化合物や通常潜在性硬化剤として使用されている硬化剤例えばジアンジアミド、アミンアダクト化合物や尿素アダクト化合物などが挙げられる。3級アミン化合物としては、2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-(2-メチルイミドゾリル)-1']-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-(2-メチルイミドゾリル)-1']-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物などが挙げられ、尿素化合物としては、3-フェニル-1, 1-ジメチル尿素及び又は3-*p*-クロロフェニル-1, 1-ジメチル尿素などが挙げられる。更に他の硬化促進剤潜在性硬化剤として使用されているものも使用できる、例えばジアンジアミド、アミンアダクト化合物、尿素アダクト化合物、ポリアミン変性化合物なども挙げられる。特にこれらに限定されるものではない。

【0008】また、2, 4-ジアミノ-6-[2'-(2-メチルイミドゾリル)-1']-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-(2-メチルイミドゾリル)-1']-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物及びジアンジアミドの場合、硬化促進化が認められ、且つ硬化物の耐液晶性が良く、接着強度を高くすることが出来る。これらは、上記硬化促進剤の中でも特に耐液晶性が良好で、硬化温度低下をもたらすため、特に好ましい。また、他の硬化促進剤として、例えば2液型シール剤に使用されるアミン系の場合、硬化促進効果は認められるが、硬化物の耐液晶性に劣り、好ましくない等の問題がある。硬化促進剤の量は、エポキシ樹脂10重量部に対して5重量部以下が好ましい。この量が5重量部を越えると、硬化性はよいものの、プラスチックフィルム基板への接着強度不足及び耐湿性、耐液晶性等の信頼性に悪影響を及ぼすことになる。硬化促進剤を添加することで、硬化温度の低減、硬化時間の短縮を行うことが出来、コストダウン、セル作製工程の簡素化(セル作製時における省エネ)へも寄与することも出来る。充填剤としてはポリマー粒子や無機充填剤が挙げられる。ポリマー粒子としては、例えば具体的にはシリコーンゴム粒子、シリコーン樹脂粒子、ポリエチレン粒子、ポリプロピレン粒子、ポリ塩化ビニル粒子、ポリメチルメタクリレート粒子、架橋ポリメチルメタクリレート粒子、ポリ*n*-ブチルアクリレート粒子などのポリアクリレート系粒子、架橋ポリスチレン粒子、ナイロン12粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアニン樹脂粒子、メラミングアナミン樹脂粒子、ポリウレタン樹脂粒子、

ポリ酢酸ビニル粉、ポリスチレン-酢酸ビニル共重合粒子、ポリエステル粒子、尿素樹脂粒子、フェノール樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等などが挙げられる。特にこれらに限定されるものではない。ポリマー粒子を使用することで、膨潤ゲル化し、染み出しを防止することができる。

【0009】特に、ポリアクリレート系粒子においてはエポキシ樹脂の硬化の際、液状化し、流動性の増したエポキシ樹脂を膨潤し、ゲル化し、染み出し防止に寄与するだけでなく、柔軟性を硬化物に付与することもでき、プラスチックフィルム基板に対して、接着強度を増加させる効果もある。これは、ポリアクリレート系粒子を含有することで、プラスチックフィルム基板とのSP値が近くなり、接着性が増したのではないかと考えている。また、ゴム変性エポキシ樹脂のようにシール剤自体の粘度を高くしないで、スクリーン印刷性にも優れる。理由は不明だが、ポリアクリレート系粒子の添加がエポキシ樹脂の硬化を促進する効果もあり、より低温硬化シールを可能にしている。特にコアシェル型（アクリル系あるいはジェン系重合体のコアにアクリレート系重合体をシェル成分としてコートしたポリマー粒子）ポリアクリレート粒子、更にはコートしたシェル成分の最外側にイオン層を形成させたポリアクリレート粒子も挙げられ、これらはさらに接着強度が強く、染み出し防止に効果があり、好ましい。ポリマー粒子の添加量としては、染み出し防止の点などからエポキシ樹脂100重量部に対して3~40重量部が好ましい。3重量部未満であると、染み出し防止に効果が見られず、シール性が悪くなる。また、40重量部を越えると、粘度が高くなり、スクリーン印刷性を損なってしまう。などの問題が出てくる。なお、混合の際、スクリーン印刷時、スクリーンの目詰まり防止等のため三本ロール等で混練し、微細化して使用することが望ましい。無機充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ジルコニア等のケイ酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛等の酸化物、カオリナイト、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等が挙げられる。これらは単独でも混合し使用しても良い。これら充填剤の添加量は、本発明に用いるシール剤組成、特に充填剤そのものの種類により大きく変化するが、エポキシ樹脂100重量部に対して、1~100重量部が望ましい。更に硬化物の耐液性の面からもこの範囲内が好ましい。1重量部未満では、塗布作業性が悪く、塗布されたパターンの保持性も劣る等の欠陥を生じやすい。その上、耐液性が劣化する。100重量部を越えると、粘度上昇などによりスクリーン印刷性を損なう。その上、接着性が劣化する傾向にある。なお、充填剤の混合に当たっては、スクリーン印刷時、スクリーンの目詰まり防止等のため三本ロール等で混練し、微細化して使用する

ことが望ましい。

【0010】無機充填剤を使用する際にシランカップリング剤及びチタンカップリング剤などを使用することが望ましい。具体的にはシランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-\beta-(\text{アミノエチル})-\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-\beta-(\text{アミノエチル})-\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta-(\text{アミノエチル})-\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-\text{フェニル}-\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ユレアドプロピルトリエトキシシラン等のアミノシランカップリング剤、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta-(3,4-\text{エポキシシクロヘキシル})$ エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシランカップリング剤、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン等のビニルシランカップリング剤、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシランカップリング剤、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルシランカップリング剤、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等の一般式  $R Si(O R')_3$  [式中、Rは1個又は2個以上のハロゲン原子が置換してもよい炭素数1~4程度の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示し、 $R'$ は炭素数1~4程度の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。] で表されるアルキルトリアルコキシシラン等を挙げることができる。チタンカップリング剤の具体例としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス-イソデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス- $\gamma$ -デシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）-ビス（ジトトリデシルホスファイト）チタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（ $N$ -アミノエチル・アミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等を挙げる

ことができる。これらに限定されるものではない。これらのカップリング剤の添加量は、本発明に用いるシール剤組成により大きく変化するが、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、充填剤の合計を100重量部とした際、5重量部以下が好ましい。また、5重量部を越えると、樹脂の凝集力が低下し、結果として接着力や信頼性の低下する。

【0011】なお、本発明においては、必要に応じて他の公知の添加剤を使用することが出来る。本発明の効果を損なわない範囲であれば、何ら差し支えない。例えば、アエロジルのような摺変剤、顔料、染料、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、反応性希釈剤などが挙げられる。本発明の不純物は、シール剤組成物中に含まれるものであり、硬化終了後、硬化組物中の分子量が小さく溶剤抽出されやすいものをいう（例えば、未反応エポキシ樹脂、未反応硬化剤、エポキシ-硬化剤のアダクト生成物やそれぞれ各構成材料自体に含まれている低分子物質など）。不純物は、セルに液晶を封入した後、液晶に溶け出し、滲みや原因となる（配向不良や表示不良を引き起こす）。硬化物（1mmφ豆粒大）から不純物を下記溶媒によって抽出した後、ガスクロマトグラムによって不純物濃度として定量した。その不純物濃度が0.1重量%を超えた場合、耐液晶性が悪く、液晶注入セル環境試験で消費電流値が初期値の1.5倍を超え、表示不良となる。不純物濃度が0.1重量%未満であれば、液晶注入セル環境試験で良好な特性を示すこととなる（溶媒をシール剤組成に含まないので不純物濃度を低く抑えることができる）。（耐液晶性と相関）

不純物濃度を0.1重量%未満とするには、種々の方法がある。例えば、シール剤組成物中の構成成分の純度が高い材料を使用する、シール剤組成物の構成成分を溶剤により予め抽出し、不純物濃度を低下させる、シール剤組成物をそれ自体に溶解しない溶剤で洗浄する、シール剤組成物の構成成分が液晶や上記抽出溶媒に溶解しにくい成分を使用する、硬化反応を促進し、低分子成分を低減するなどが挙げられるが、方法はいずれでも構わない。また、これら硬化物を抽出溶媒に浸漬した際に膨潤率（重量変化率%）が変化する。膨潤することで、接着強度が低下する。液晶注入した際の膨潤率変化と相関があり、液晶セルの強度低下につながり、製品安定性が損なわれる恐れがある。10重量%を超えると、シール剤組成物によらず、接着強度は低下する。また、膨潤によって、硬化物中の低分子が溶出する割合が高くなり、耐液晶性の低下する割合が増加する。液晶注入セル環境試験で消費電流値が初期値の1.5倍を超え、表示不良となる場合もある。膨潤率が10重量%以下であれば、液晶注入セル環境試験で良好な特性を示すこととなる。

【0012】膨潤率を10重量%以下とするには、種々の方法がある。例えば、シール剤組成物の硬化において、多官能エポキシ樹脂添加あるいは多官能硬化剤添加

によって架橋密度を向上させる、硬化温度を上げ、架橋密度を向上する、硬化条件でステップキュア、アフターキュアすることで架橋密度を向上する、シール剤組成物中に膨潤しない充填剤を添加するなどによって、硬化物の膨潤を低減する方法が挙げられるが、これらはいずれでも構わない。尚、本発明で用いる抽出溶媒としては、具体的には、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、トルエン、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、エチルフェニルエーテル、1,4-ジオキサン、ジエチルアセタール、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、メチルカルビトール、エタノール、メタノール、等が挙げられる。これらは、一種類であってもよいし、二種類以上を組み合わせて使用しても差し支えない。なお、浸漬に使用する溶媒量は硬化物0.1gに対して、10gとした。更に、本発明の無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤を用いるプラスチックフィルム液晶素子の製造法を説明する。本発明で用いるプラスチックフィルム基板樹脂材料としては、ポリエチレンテレフタート（PET）、ポリブチレンテレフタート（PBT）、ナイロン、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、液晶性ポリエステル（LCP）、ポリカーボネート（PC）、変性ポリフェニレンオキシド（変性PPO）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリイミド（PI）、ポリアミノビスマレイミド、トリアジン樹脂などが挙げられる。また、基板表面は、透明電極（ITO電極）や配向膜（ポリイミド系配向膜）を付けたものでも、問題はない。

【0013】前記無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤を、スクリーン印刷、ディスペンサー等の手法により、プラスチックフィルム基板の上に、適当な膜厚に塗布し、乾燥炉等でプレキュアさせる。その上で、スペーサーとしてギャップ剤を散布したプラスチックフィルム基板を貼り合わせ、エアバッグ等で加圧しながら、乾燥炉、送風恒温槽等の手段により加熱硬化させる。なお、シール剤中の固形物最大粒径が5μm未満であるときに特に良好なギャップ保持特性を示す。固形物最大粒径が5μm以上であるときはスクリーン印刷性が低下する場合があり、更に固形物同士が二次凝集を起こすことによりギャップ保持が困難になる場合があり好ましくない。本発明におけるプレキュアとは、シール剤中に含有する溶剤や水分を揮発及びシール剤中の脱泡をさせ、かつその後、プラスチックフィルム基板をあわせ、加熱硬化させる際にシール剤が対向プラスチックフィルム基板の接着部分になじむようレベリングを行なう

ことである。プレキュアの条件としては、気流中、室温から130°C 2分～2時間の範囲であり、生産性や経済性及び硬化剤特性を考慮すると、60～110°Cで2～30分の範囲が好適である。また、本発明における加熱硬化は、シール剤中のエポキシ樹脂と潜在性硬化剤との硬化反応を充分に行なわせ、かつプラスチックフィルム基板を接着させることを意味する。硬化条件としては、気流中、90～130°Cで30～480分であり、好ましくは100～120°Cで60～240分の範囲が好適である。なお、硬化条件はステップキュアを行っても良い（膨潤防止に効果）。例えば、100°Cで圧着仮硬化し、圧力ガラスで120°Cで本硬化するなどの多段階硬化接着も行うことも可能である。このようなアフターキュアすることで、硬化物の架橋密度向上による膨潤防止や水分や被着有機物や染み出し不純物をエージングし、液晶注入前のプレ処理になるという効果も出る。

【0014】以下に、合成例、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明する。以下において、「部」と「%」は、重量基準である。なお、得られた無溶媒型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤及び液晶表示素子は、以下のような試験で評価した。

(シール剤評価方法)

(i) 不純物濃度測定法及び膨潤率測定法及び溶媒浸漬接着試験

不純物濃度測定法はシール剤を所定温度所定時間で1m<sup>2</sup>の豆粒状に硬化したシール剤硬化物0.1gを溶媒としてアセトン10gに24時間浸漬し、不純物を抽出する。抽出液中の不純物をガスクロマトグラフにより分析し、(不純物ピーカ面積/全ピーカ面積)×100を抽出液中の不純物濃度(重量%)とし、0.1重量%未満のものを○とした。膨潤率測定法は不純物濃度測定法と同様にアセトンに24時間浸漬し、重量変化率を膨潤率(重量%)とし、10重量%以下のものを○とした。不純物濃度測定法及び膨潤率測定法と耐液晶性相関をとり、不純物濃度及び膨潤による影響を評価した。空液晶セルを作製し、次のような評価を行った。

(ii) 耐液晶性：膨潤度、消費電流値が全て下記の条件を満足するものを○とし、いずれか1つでも満足しないものを×とした。

膨潤度：液晶中の浸漬テストでシール剤の重量変化が10重量%以下

消費電流値:60°C～90%RHの環境保存テストを100時間実施後、消費電流値が初期値の1.5倍以下

(iii) 接着性：100μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを、7μm厚でシール剤により接着し、20mm/minの速度でピール強度を測定した。

○:200g/cm以上

△:100～200g/cm

×:100g/cm以下

(iv) 接着信頼性：上記接着したサンプルを60°C～90%RH及び85°Cの環境保存テストを100時間実施後、剥離試験(ピール強度測定)を行った。

○:200g/cm以上

△:100～200g/cm

×:100g/cm以下

【0015】(v) 印刷性：連続印刷性が良好なものを○とする。

(vi) 染み出し(滲み)：接着硬化後、シールパターン直進性の良好なものを○とする。

(vii) 硬化温度：硬化温度が130°C以下のものを○とする。

(シール剤混練方法及び液晶セル作製方法)各成分をヘンシェルミキサーで混合し、セラミックス製三本ロールにて充填剤及び硬化剤の粒径が5μm以下になるまで混練し、シール剤を得た。ITO透明電極の形成されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム基板を、ポリイミド系配向剤を用いて配向処理し、その外周部にシール剤をシール部パターンに印刷し、所定温度、所定時間プレキュアし、室温まで冷却した。ついで、この基板に同様に配向処理したPETフィルム基板をギャップ剤を介して重ね合わせ、エアバッグにて圧着した後、所定温度、所定時間加熱してシール剤を硬化せしめて両基板を接着し、液晶としてLixon 6220(チッソ(株)製)およびZLI-1565(メルク社製)(カイラルネマチック液晶C-15, 0.5wt%含有)あるいは液晶としてLixon 6200(チッソ(株)製)およびZLI-1800,000(メルク社製)(カイラルネマチック液晶C-15, 0.5wt%含有)を封入して液晶セルを作製した。

【0016】(第1の実施例)次のような組成を攪拌混合し、更に3本ロールミルにて、前記方法で混練し、シール剤を得た。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シルキ社製、エピコート828) 100重量部

2,4-ジアミノ-2-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-1-イミド-4-トリアジンイソシアヌル酸付加物 10重量部(四国化成社製:2MA-OK)

硬化促進剤ジシアジアミド

5重量部

ポリマー粒子(コアシル型アクリル粒子:日本ゼオン社製:F351)

30重量部

無機充填剤:TiO<sub>2</sub>(日本イマジル社製:P25)

10重量部

無定型シリカ(日本イマジル社製:R972)

5重量部

## 「ジンカッブ」リンク 剤(信越シリコン 社製:KBM403)

このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、ブリベーカ条件:90°C 2分、硬化条件:1次硬化100°C 3時間、アフターキュア130°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。豆粒硬化物は溶媒抽出による不純

## 全重量に対して3重量%

物濃度0.1重量%未満の硬化物であった。

(比較例1) 次のような組成を攪拌混合し、更に3本ロールミルにて、前記方法で混練し、更に2-(2-エトキシエトキシ)エタノール(溶剤)10重量部を混合し、シール剤を得た。

## ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エピコート828)

100重量部

## ポリアミン変性アダクト(旭電化社製:アデカハードナーEH-4070S)

60重量部

このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、シール部印刷後、90°C 30分溶剤乾燥し、ブリベーカ条件:90°C 2分、硬化条件:100°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した

結果を表1に示した。豆粒硬化物は溶媒抽出による不純物濃度0.1重量%以上の硬化物であった。

【0017】(第2の実施例) 次のような組成を攪拌混合し、更に3本ロールミルにて、前記方法で混練し、シール剤を得た。

## ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エピコート828) 100重量部

部

## 7,11-オクタジエニル、18-ジカルボヒドランド

48重

量部

## ポリマー粒子(アクリル粒子:日本ゼオン社製:F301)

10重量部

無機充填剤:TiO<sub>2</sub>(日本イプロジル社製:P25)

10重量部

## 無定型シリカ(日本イプロジル社製:R972)

9重量部

## 「ジンカッブ」リンク 剤(信越シリコン 社製:KBM403)

全重量に対して5重量%

このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、ブリベーカ条件:90°C 2分、硬化条件:1次硬化100°C 3時間、アフターキュア130°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果

を表1に示した。豆粒硬化物は膨潤率10重量%以下の硬化物であった。

(比較例2) 次のような組成を攪拌混合し、更に3本ロールミルにて、前記方法で混練し、更に2-(2-エトキシエトキシ)エタノール(溶剤)10重量部を混合し、シール剤を得た。

## ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エピコート828) 100重量部

部

## 尿素アクリル(富士化成社製:フジキュウFXE-1000)

25重量部

このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、シール部印刷後、90°C 30分溶剤乾燥し、ブリベーカ条件:90°C 2分、硬化条件:130°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を

表1に示した。豆粒硬化物は膨潤率10重量%以上の硬化物であった。

【0018】(第3の実施例) 次の組成を攪拌混合し、更に3本ロールミルにて、前記方法で混練し、シール剤を得た。

## ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エピコート828) 100重量部

## 1,3-ビス(ヒドラジノカルボイル)-5-イソブチルヒドロントイン(味の素社製:アミキュアVDH) 41

## 重量部 ポリマー粒子(コアシェル型アクリル粒子:日本ゼオン社製:F351) 20

重量部

無機充填剤:TiO<sub>2</sub>(日本イプロジル社製:P25)

10重量部

## :無定型シリカ(日本イプロジル社製:R972)

9重量部

## 「ジンカッブ」リンク 剤(信越シリコン 社製:KBM403)

全重量に対して3重量%

度0.1重量%未満、膨潤率10重量%以下の硬化物であった。

(比較例3) 実施例3の1,3-ビス(ヒドラジノカルボイル)-5-イソブチルヒドロントインの代りに、硬化剤として尿素アクリル(富士化成社製:フジキュウFXR-1030)25重量部を使用する以外は同じ組成でシール剤を混練し、更に2-(2-エトキシエトキシ)エタノ-

このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、ブリベーカ条件:90°C 2分、硬化条件:1次硬化100°C 2時間、アフターキュア120°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。豆粒硬化物は溶媒抽出による不純物濃

ル(溶剤)10重量部を混合し、シール剤を得た。このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、シール部印刷後、90°C 30分溶剤乾燥し、ブリペーク 条件: 90°C 2分、硬化条件: 130°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シルエボ シ 社製, I&Cコート828)	100重量部
1,3-ビ'ス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソブリビルヒダントイン(味の素社製:アミキュアルVDH)	41重量部
ポリマー粒子(コアシル型アクリル粒子: 日本ゼン 社製:F351)	30重量部
無機充填剤: TiO <sub>2</sub> (日本イプロジル 社製:P25)	10重量部
：無定型シリカ(日本イプロジル 社製:R972)	5重量部
シランカップリング剤(信越シコーン 社製:KBM403)	全重量に対して3重量%

このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、ブリペーク 条件: 90°C 2分、硬化条件: 1次硬化 100°C 2時間、アフターキュア 110°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。豆粒硬化物は溶媒抽出による不純物濃度0.1重量%未満、膨潤率10重量%以下の硬化物であった。

(比較例4) 実施例4の1,3-ビ'ス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソブリビルヒダントインの代りに、硬化剤としてポリアミン変性7アクト(旭電化社製:7アクトhardt-EH-3731S)60重量部を使用する以外は実施例2と同じ組成でシール剤を混練し、更に2-

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シルエボ シ 社製, I&Cコート828)	80重量部
ポリスルフィド変性エポキシ樹脂(東レ・チコール 社製, FLEP50)	20重量部
1,3-ビ'ス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソブリビルヒダントイン(味の素社製:アミキュアルVDH)	36重量部
ポリマー粒子(コアシル型アクリル粒子: 日本ゼン 社製:F351)	20重量部
無機充填剤: TiO <sub>2</sub> (日本イプロジル 社製:P25)	10重量部
：無定型シリカ(日本イプロジル 社製:R972)	5重量部
シランカップリング剤(信越シコーン 社製:KBM403)	全重量に対して3重量%

このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、ブリペーク 条件: 90°C 2分、硬化条件: 1次硬化 100°C 2時間、アフターキュア 120°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。溶媒抽出による不純物濃度0.1重量%未満、膨潤率10重量%以下の硬化物であった。

(比較例5) 実施例5の1,3-ビ'ス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソブリビルヒダントイン(味の素社製:アミキュアルVDH)の代りに、硬化剤として尿素73%外(富士化成社製:フジキュアルFXR-1030)25重量部を使用し、ポリスルフィド変性エポキシ樹脂(東レ・チコール 社製, FLEP50)を使用しない以外は実施例5と同じ組成でシール剤を混練し、更に3本ロールミルにて、前記方法で混練し、シール剤を得た。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シルエボ シ 社製, I&Cコート828)	70重量部
---	-------

に示した。豆粒硬化物は溶媒抽出による不純物濃度0.1重量%以上、膨潤率10重量%以上の硬化物であった。

【0019】(第4の実施例)次の組成を搅拌混合し、更に3本ロールミルにて、前記方法で混練し、シール剤を得た。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シルエボ シ 社製, I&Cコート828)	100重量部
---	--------

1,3-ビ'ス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソブリビルヒダントイン(味の素社製:アミキュアルVDH)	41重量部
--	-------

硬化促進剤:

2,4-ジアミノ-2-[2-(メチルモチソリル)-1']エチル-2-トリアゾン(四国化成社製:2MZ-A)	1重量部
---	------

ポリマー粒子(コアシル型アクリル粒子: 日本ゼン 社製:F351)	30重量部
-----------------------------------	-------

無機充填剤: TiO <sub>2</sub> (日本イプロジル 社製:P25)	10重量部
--	-------

：無定型シリカ(日本イプロジル 社製:R972)	5重量部
--------------------------	------

全重量に対して3重量%

(2-エトキシエチル)エタノール(溶剤)10重量部を混合し、シール剤を得た。このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、シール部印刷後、90°C 30分溶剤乾燥し、ブリペーク 条件: 90°C 2分、硬化条件: 100°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。豆粒硬化物は溶媒抽出による不純物濃度0.1重量%以上、膨潤率10重量%以上の硬化物であった。

【0020】(第5の実施例)次の組成を搅拌混合し、更に3本ロールミルにて、前記方法で混練し、シール剤を得た。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シルエボ シ 社製, I&Cコート828)	80重量部
---	-------

ポリスルフィド変性エポキシ樹脂(東レ・チコール 社製, FLEP50)	20重量部
-------------------------------------	-------

1,3-ビ'ス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソブリビルヒダントイン(味の素社製:アミキュアルVDH)	36重量部
--	-------

ポリマー粒子(コアシル型アクリル粒子: 日本ゼン 社製:F351)	20重量部
-----------------------------------	-------

無機充填剤: TiO <sub>2</sub> (日本イプロジル 社製:P25)	10重量部
--	-------

：無定型シリカ(日本イプロジル 社製:R972)	5重量部
--------------------------	------

全重量に対して3重量%

じ組成でシール剤を混練し、更に2-(2-エトキシエチル)エタノール(溶剤)10重量部を混合し、シール剤を得た。このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、シール部印刷後、90°C 30分溶剤乾燥し、ブリペーク 条件: 90°C 2分、硬化条件: 130°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。豆粒硬化物は溶媒抽出による不純物濃度0.1重量%以上、膨潤率10重量%以上の硬化物であった。

【0021】(第6の実施例)次の組成を搅拌混合し、更に3本ロールミルにて、前記方法で混練し、シール剤を得た。

## 部

ポリエーテルグリコール型エポキシ樹脂(三洋化成社製、グリシールBPP350)	30
重量部	
1,3-ビス(ヒドロジノカルボエチル)-5-イソビニルヒドロキシ(味の素社製:アミキューブDH)	33 重量部
ポリマー粒子(コアシル型アクリル粒子:日本ゼン社製:F351)	30 重量部
無機充填剤:TiO <sub>2</sub> (日本イフジル社製:P25)	10 重量部
無定形シリカ(日本イフジル社製:R972)	5 重量部
シランカップリング剤(信越セラコン社製:KBM403)	全重量に対して3 重量%

このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、プリペーク条件:90°C 2分、硬化条件:1次硬化100°C 2時間、アフターキュア120°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。溶媒抽出による不純物濃度0.1重量%未満、膨潤率10重量%以下の硬化物であった。

(比較例6) 実施例6の1,3-ビス(ヒドロジノカルボエチル)-5-イソビニルヒドロキシ(味の素社製:アミキューブDH)の代りに、硬化剤として酸無水物系硬化剤(旭電化社製:アーチカルトナ-EH-3326)85 重量部を使用し、ポリエーテルグリコール型エポキシ樹脂(三洋化成社製、グリシールBPP350)を使用しない以外は実施例6と同じ組成でシール剤を混練し、更に2-(2-エトキシエチル)エタノール(溶剤)10重量部を混合し、シール剤

を得た。このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、セル部印刷後、90°C 30分溶剤乾燥し、プリペーク条件:90°C 2分、硬化条件:130°C 2時間で空液晶セル及び豆粒硬化物を作製した。この硬化温度では未硬化だったので、硬化可能な温度150°Cまで上昇させて、空液晶セルを作製したが、この硬化温度ではプラスチックフィルム基板が湾曲し、セルギャップを維持することができなかった。硬化条件:130°C 2時間の空液晶セル及び豆粒硬化物に対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。豆粒硬化物は溶媒抽出による不純物濃度0.1重量%以上、膨潤率10重量%以上の硬化物であった。

【表1】 シール剤評価

	不純物濃度	膨潤率	耐液性	接着性	接着信頼性	印刷性	染み出し(滲み)	硬化温度
実施例1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	×	×	×	×	×	○	×	○
比較例2	×	×	×	△	×	○	×	○
比較例3	×	×	×	△	△	○	×	○
比較例4	×	×	×	×	×	○	×	○
比較例5	×	×	×	△	△	○	×	○
比較例6	×	×	×	×	×	○	×	×

\* 比較例は溶剤を添加した組成物。また、比較例6は未硬化であった。

#828 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シルボキシ社製)

FLEP50 : ポリスルフィド変性エポキシ樹脂(東レ・チコール社製)

BPP350 : ポリエーテルグリコール型エポキシ樹脂(三洋化成社製)

2MA-OK : 2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-イソル-5-トリアジンイソシアヌル酸付加物(四国化成社製)

2MZ-A : 2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-イソル-5-トリアジン(四国化成社製)

DICY : ジシアンジミド

VDH : 1,3-ビス(ヒドロジノカルボエチル)-5-イソビニルヒドロキシ(味の素社製)

EH-4070S : ポリアミン変性7ダツ(旭電化社製)

ODH : 7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドロキド

FXE-1000 : 尿素7ダツ(富士化成社製)

FXR-1030 : 尿素7ダツ(富士化成社製)

EH-3731S : ポリアミン変性7ダツ(旭電化社製)

【0022】(第7の実施例)前記実施例1-6で作製した空液晶セルに、液晶(Lixon 6200(チツソ(株)製)およびZLI-1800,000(メルク社製)(カイラルネマチック液晶C-15, 0.5wt%含有))封入して、液晶セルを作製した。また、これらの液晶セルに対して、85°Cおよび60°C-90%RHの環境保存テストを500時間行ったところ、その経過後も耐液性、接着信頼性は良好であった(表2)。

(比較例7)前記比較例1-6で作製した空液晶セルに、実施例7と同様にして液晶セルを作製し、環境保存テストも行った(表2)。なお、シール剤が硬化及び接着しないものがあり、空液晶セルが作製できないものもあつ

た。更に85°Cで500時間放置及び60°Cで90%RHの環境下に500時間放置した後の液晶パネルには、剥離が生じたり、電流を測定することはできないものも

あった。

【表2】環境保存テスト

	85°C、500h 接着信頼性	85°C、500h 耐液晶性	60°C -90%RH、 500h、接着信頼性	60°C -90%RH、 500h、耐液晶性
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○
比較例2	×	×	×	×
比較例3	×	×	△	×
比較例5	×	×	△	×

#828：ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シールエポキシ社製)

FLEP50：ポリスルフィド変性エポキシ樹脂(東レ・テオール社製)

BPP350：ポリエーテルグリコール型エポキシ樹脂(三洋化成社製)

2MA-OK：2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルミダツリル-(1')]-エチル-s-トリアジンイソジアミン酸付加物(四国化成社製)

2MZ-A：2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルミダツリル-(1')]-エチル-s-トリアジン(四国化成社製)

DICY：ジシアジアミド

VDH：1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソブチルヒダントイン(味の素社製)

ODH：7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド

FXE-1000：尿素79% (富士化成社製)

FXR-1030：尿素79% (富士化成社製)

### 【0023】

【発明の効果】本発明のシール剤を用いることにより、作業性の良好な、プラスチックフィルム基板に対する接着強度に優れ、基板の熱変化に対する追従性、液晶、水分、熱等に対する物理的・化学的安定性の良好な、硬化時及び硬化後の滲み、膨潤を防止した信頼性の高い無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤及びそれを用いた液晶表示素子を提供することが出来る。請求項1の発明では、エポキシ樹脂、潜在性硬化剤及び充填剤を主成分として含有する無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤であり、該プラスチックフィルム液晶素子用シール剤硬化後の溶媒抽出における不純物濃度が0.1重量%未満であることで、液晶、水分、熱等に対する物理的・化学的安定性の良好な、硬化時及び硬化後の滲み、膨潤を防止した無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤を提供することが出来る。請求項2の発明では、エポキシ樹脂、潜在性硬化剤及び充填剤を主成分として含有する無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤であり、該プラスチックフィルム液晶素子用シール剤硬化後の溶媒抽出における膨潤率が

10重量%以下であることで、液晶、水分、熱等に対する物理的・化学的安定性の良好な、硬化時及び硬化後の滲み、膨潤を防止した無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤を提供することが出来る。請求項3の発明では、潜在性硬化剤として、少なくとも2塩基酸ジヒドラジドを含有することで、更にプラスチックフィルム基板への接着性を増加させ、滲み、膨潤を防止した硬化を可能とする無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤を提供することが出来る。請求項4の発明では、潜在性硬化剤が少なくとも、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントインを含有することで、特に低温硬化を可能にし、プラスチックフィルム基板への熱的負担を軽減した接着を可能とし、低コスト化することができる無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤を提供することが出来る。

【0024】請求項5の発明では、エポキシ樹脂が少なくとも可撓性エポキシ樹脂を含有することで、硬化物に可撓性を付与し、更にプラスチックフィルム基板への接着性を向上させが出来る無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤を提供することが出来る。請求項6の発明では、可撓性エポキシ樹脂が少なくともエポキシ樹脂として、両末端にグリシジル基を有し、分子中に(R-O)<sub>n</sub>基(但し、Rはアルキレン基、nは1以上を示す)を少なくとも1つ以上有するエポキシ化ポリエーテルグリコールを含有するエポキシ樹脂をシール剤組成物中に含むことで、硬化物に可撓性を付与し、柔軟なプラスチックフィルム基板への接着性を向上し、更に潜在性硬化剤を配合することでポットライフを長くする無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤を提供することが出来る。請求項7の発明では、上記無溶剤型プラスチックフィルム液晶素子用シール剤を用いることで、より高い信頼性を有し、液晶、水分、熱等に対する物理的・化学的安定性が良好で、滲み、膨潤を防止でき、その上低温硬化及びポットライフ向上ができるため、生産性の高い工程が可能とする安価な、軽く、薄く、屈曲性のあるプラスチックフィルム液晶表示素子を

提供することが出来る。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	7-7コ-ド (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333	5 0 0

F ターム(参考) 2H089 MA04Y MA05Y PA19 QA12  
SA17 TA01  
2H090 JB03 LA03  
4J002 BB032 BB122 BC022 BD042  
BF022 BG042 BG062 CC032  
CC162 CC182 CC192 CC202  
CD002 CD011 CD012 CD021  
CD051 CD061 CD081 CD131  
CD201 CF002 CK022 CP032  
DC008 DE108 DE118 DE138  
DE148 DE238 DG048 DJ008  
DJ018 DJ028 DJ038 DJ048  
DJ058 EQ026 ER026 ER027  
ET006 ET007 ET017 EU116  
EU117 FA082 FA088 FD012  
FD018 FD146 FD157 GJ02  
4J036 AA05 AB07 AB10 AD08 AD20  
AF06 AG03 AH04 AJ08 CD09  
CD15 CD22 DA05 DA10 DC01  
DC05 DC25 DC31 DC35 DC40  
FA01 FB02 FB03 FB09 FB10  
FB11 FB13 FB16 JA07 KA01